

锂离子电池硅基负极材料研究进展

张 利

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘 要: 硅是青海省储量丰富的资源之一, 因其储锂容量高、安全性能优越, 而成为锂离子电池理想的负极材料, 但由于硅在深度嵌脱锂时体积效应大, 易与导电介质、集流体失去电接触, 造成电极循环性能迅速下降。对抑制其体积效应、增加其电导率的“低维化”和“复合化”两种技术进行了介绍。

关键词: 硅; 锂离子电池; 负极材料; 低维技术; 复合技术

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)01-0064-09

青海省硅资源储量居全国第一位, 它不仅
在冶金工业中可用作冶炼各种金属的熔剂, 制
做酸性耐火砖和冶炼硅铁; 在建材工业中可作
玻璃原料、陶瓷原料和硅酸盐水泥原料。由于
硅特殊的机械、电子、光学性能, 硅基陶瓷还可
以应用于航天、军事等重要领域; 高纯的单晶硅
是重要的半导体材料, 在单晶硅中掺入微量的
第三、第五主族元素就可用于太阳能电池, 将辐
射能转变成电能; 用纯二氧化硅拉制出的玻璃
纤维不仅光纤通信容量高, 而且不受电、磁干
扰, 不怕窃听, 具有高度的保密性。以硅—氧—
硅为主链的半无机高分子弹性体, 更是兼有无
机材料和有机材料的优点, 具有优异的电气性
能、耐臭氧、耐碱、耐油、耐溶剂、耐辐射、使用温
度范围广($-60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$)、生理惰性(对人
机体没有不良影响, 可做为某些脏器的修复材
料, 如人工关节等), 已广泛用于航空、宇宙航
行技术、电气及电子工业部门。近年来人们发
现, 纳米硅更是由于高的表面活性、较宽的带隙
以及优良的光敏、力敏、热敏性能, 可以应用于
传感器、过滤器、微型反应器、半导体、催化
剂、场效应晶体管、热电材料等新兴领域^[1-4]。而
在锂离子电池研究中, 硅是目前发现的理论储

锂容量最高的负极材料($4\ 005\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 远
高于目前商品化的石墨负极材料, 而且硅可以
经受高倍率充放电^[5-7], 在充放电时不会引起
表面沉积锂的现象, 安全性能优于石墨负极材
料, 而引起广泛兴趣, 目前国内外大量研究机
构都投入精力用于硅基锂离子电池的研究。

Weydanz 等^[8]首次研究了锂—硅及锂—
硅—铬合金体系在室温下的嵌脱锂性能。图 1
为 4 种不同的 Li-Si 合金相的首次循环的组
成一电位曲线, 可见虽然不同材料的首次脱锂
容量都不相同, 但随后的嵌锂曲线基本一致, 都
在 0.24 V 和 0.1 V 左右各有一个类似平台的
区域。含锂量最高的 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 合金电极的循环
性能曲线如图 2 所示, 材料每循环一次容量衰
减 4%, 结果表明容量衰减不是活性物质自身
的原因, 而是由于循环过程中电极上电接触的
丧失所致, 这种电接触的丧失是因为硅在深度
嵌脱锂的情况下体积效应可以高达 300%, 由
此产生的机械应力会使电极活性物质逐渐粉
化, 从而丧失与集流体的电接触, 造成电极循
环性能迅速下降^[9-10]。如何抑制活性硅颗粒在
嵌脱锂时的体积变化, 提高其作为锂离子电池
负极材料的循环稳定性、本征电导率是目前研

收稿日期: 2011-07-06; 修回日期: 2011-09-26

作者简介: 张 利(1978-)女, 硕士, 实验师, 主要从事无机化学实验教学与能源材料分析测试工作。E-mail: zhangli78@sjtu.edu.cn。

研究的重点所在^[11-13],目前主要的研究方向是硅负极的“低维化技术”和“复合化技术”两方面。

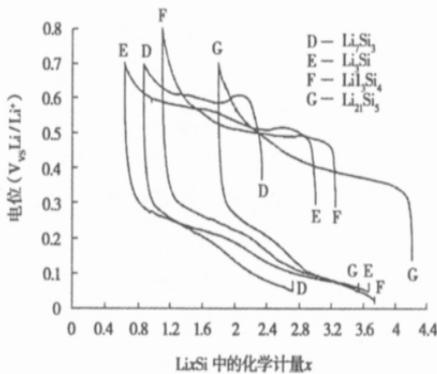


图 1 不同 Li-Si 合金相电极的首次循环比较

Fig. 1 Comparisons of the 1st cycle for different Li-Si alloy electrodes

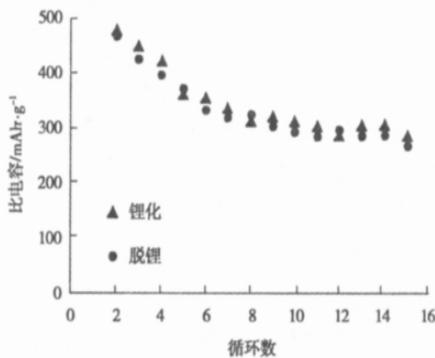


图 2 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 合金电极的循环性能曲线

Fig. 2 Cycling performance of the $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ alloy electrode

1 硅负极的低维技术研究

低维化材料因其尺寸效应、量子效应的存在,导致其各种物理化学性质的奇异变化,目前硅负极的低维化研究主要在二维、一维和零维方面取得一些进展^[14]。

1.1 二维硅负极研究

硅负极的二维化即薄膜化,主要目的是通过控制沿硅膜垂直方向的体积效应抑制裂纹产生。Bourderau 等^[15]通过低压化学沉积(HPCVD)在多空镍基上沉积得到厚度为 $1.2\ \mu\text{m}$ 的无定形硅薄膜,但该薄膜电极首次循环不可逆容量较大,随后因电极机械稳定性不

好,20 次循环后容量降为只有 $200\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Lee 等^[16]通过射频磁控溅射在铜箔上沉积得到厚度为 $35\ \text{nm}$ 的无定形硅薄膜,以此薄膜为工作电极进行循环测试,同时利用光悬臂法进行研究,结果显示嵌锂过程中应力变化大致经历: 1) 从开始嵌锂至 $0.3\ \text{V}$,因表层硅先对锂饱和,生成 Li_2Si 相,而靠近机体的部分仍为单质硅,两相体积相差两倍以上,从而产生很大的体积膨胀,压应力陡然上升; 2) $0.3\ \text{V}$ 至 $0.1\ \text{V}$,因 Li_2Si 相由表及里进行扩散式生长直至布满整个电极,压应力持续缓慢上升; 3) $0.1\ \text{V}$ 以下,因生成 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 相,这一相的体积是硅相的 4 倍以上,巨大的体积差异直接导致电极上产生裂纹,压应力下降 3 个阶段。Huang 等^[17]通过金属催化刻蚀的方法得到硅纳米线簇薄膜,该电极初始放电、充电容量分别可达 $3\ 653\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2\ 409\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,30 次循环后可逆容量仍可达 $1\ 000\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Ohara 等^[18]通过热蒸镀并通过石英晶体微天平控制沉积过程,在镍箔上沉积得到厚度为 $20\sim 150\ \text{nm}$ 的硅薄膜,发现较薄的硅膜能够抑制沿硅膜垂直方向的体积效应,比容量较高。Datta 等^[19]制得的无定形 Si-C 基纳米薄膜,该电极表现出良好的循环稳定性,在 $100\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,50 次循环内单次衰减只有 0.03% ,50 次后单次容量衰减也只有 0.2% 。Suzuki 等^[20]采用真空热镀得到了含有金属锡的双组分硅薄膜,发现锡的存在极大提高了薄膜的电导率,改善了薄膜性能。Takamura 等^[21]利用真空热镀在镍箔上沉积 $50\ \text{nm}$ 厚硅膜,结果发现该薄膜在经历高倍率条件下的多次循环后表面没有产生明显裂纹。Uehara 等^[22]电解沉积制备了厚度从 $340\ \text{nm}$ 到 $4.4\ \mu\text{m}$ 的磷掺杂 n-型硅薄膜,发现提高基体表面粗糙度能够显著改善硅薄膜的循环性能。Jung 等^[23]通过 HPCVD 法在钼/玻璃基体上得到厚度为 $50\ \text{nm}$ 的硅膜,将嵌脱锂终止电压分别设为 $0.1\ \text{V}$ 和 $3\ \text{V}$,薄膜电极循环 90 次后仍然保持 $3\ 000\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上的可逆容量。Pan 等^[24]通过磁控溅射法分别制备得 Si、Ti/Si、Al/Si 和 Zn/Si 薄膜,通过电化学测试、俄歇电子能谱和在线电化学膨胀技术研究表明,金属/Si 多层薄膜电极在充放电过程中体积变化大大小

于纯硅薄膜电极,尤其是 Ti/Si 多层薄膜电极体积膨胀最小。

以上研究表明硅负极的薄膜化,尤其是纳米化可以有效地降低与薄膜垂直方向上产生的体积变化,从而维持电极的结构完整性,但薄膜化的硅制备成本高,并不适合电池的生产应用。

1.2 一维硅负极研究

为了在医学领域开发出可以植入到硅芯片上的集成式锂电池,Green 等^[25]采用还原性离子刻蚀制备得到柱状硅,发现该一维柱状硅循环 50 次后能够始终保持其微观结构的完整性,而作为对比的平板硅却出现了裂纹。Shin 等^[26]通过电化学刻蚀技术制成了多孔硅,该材料经过多次充放电循环后尽管发生了较大的体积变化,但其多孔结构仍然保持完整。进一步研究还发现增加刻蚀深度会使电机容量增大,但刻蚀深度过大后由于孔道的毛细管效应作用使得粘稠的电解液难以渗入,导致只有部分多孔硅电极参与嵌/脱锂过程。Choi 等^[27]制备了无金属集流体的 Si-C 一维复合材料,该电极与传统的用金属做集流体的电极比较表现出 3 ~ 5 倍高的质量比容量。

通过以上研究可以看出一维硅负极为硅基材料在充放电过程中的体积变化效应提供了多余的空间,使锂在脱嵌过程中不会因体积变化导致活性物质破裂,因而该研究方向是解决硅在深度嵌脱锂的情况下体积效应的一种有效途径,在高性能微型锂电池中具有良好的应用前景^[28-29]。

1.3 零维硅负极研究

Li 等^[30]以纳米硅颗粒为负极活性物质组装成电池进行研究发现,由于纳米材料比表面积大、离子扩散距离短,该电极经历 10 次循环后仍然可以保持 $1\ 700\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量,但仍存在首次循环不可逆容量大、容量衰减仍较大等问题。Liu 等^[31]研究发现当硅颗粒粒径小于 150 nm 时,嵌锂过程中,硅颗粒不会粉化碎裂;但当粒径大于 150 nm 时,在嵌锂过程中,硅颗粒首先出现裂纹然后粉化碎裂;当粒径大于 900 nm 时,嵌锂过程中硅颗粒的粉化十分

明显。Ryu 等^[32]研究了平均粒径为 10 μm 的硅粉作为活性物质的电化学性能,发现材料的容量衰减是由于锂在嵌入后不易脱出导致。

一系列研究表明,当硅颗粒粒径较大时,随着嵌锂的深入,颗粒内部应力分布不均匀导致裂纹产生,这将导致硅颗粒与导电网络电接触丧失,电池内阻增大。而粒径较小的硅颗粒由于比表面积大,在电极中与导电网络的接触面积大,锂脱嵌过程中的体积效应对其影响较小,因而利于电极的电化学循环性能,但颗粒越小,更容易团聚,发生电化学烧结,反而加快了电池容量的衰减,难以应用于实用化的锂离子电池生产中。

2 硅负极的复合技术研究

目前对于硅负极材料进行改性研究的主要途径还是“复合化”。硅基材料的复合化是指在活性硅中引入具有导电性的、体积效应小的缓冲基体,制备多相复合的负极材料,通过增加导电性和体积补偿等方式提高其作为锂离子电池负极材料的本征电导率和循环稳定性。根据引入的分散基体的不同,可以分为硅-非金属复合、硅-金属复合、硅基氧化物 3 种体系。

2.1 硅-非金属复合体系

硅-非金属复合体系中,活性硅颗粒提供储锂容量;非金属材料一般为锂离子和电子混合导体,起到抑制活性硅颗粒嵌脱锂时的体积变化,保持电极结构的稳定性,同时为反应提供通道的作用。为了避免给电极的可逆容量带来大的损失,并降低体积效应,保持良好的电接触,非金属材料的选择要符合质轻和体积效应小的要求。截至目前,已研究过的非金属材料主要有碳^[33-35]、TiN^[36]、TiB₂^[37]、SiC^[38]、TiC^[39]、TiO₂^[40]、聚吡咯^[41]等。其中碳不仅质轻、体积效应小(石墨约为 9%)而且具有较好的导电性,无疑是最佳的选择,也是目前研究最多的材料。硅-非金属复合体系包括包覆型、嵌入型和分子接触型 3 种结构。

1) 包覆型 硅-非金属包覆型结构即核壳结构,如图 3 所示,该结构最大限度地降低了

电解液与硅的直接接触,一方面抑制了因硅表

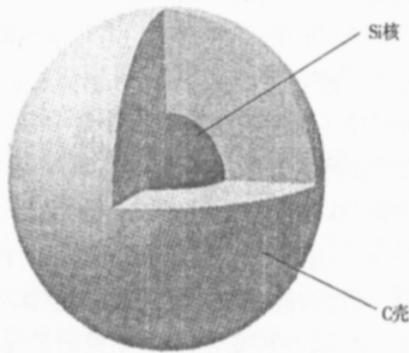


图 3 “包覆型”硅/碳复合材料结构模型

Fig. 3 Schematic diagram of core/shell particle of Si/C composite

面悬键引起的电解液分解;另一方面,由于锂离子要克服非金属层以及硅/非金属界面层的阻力才能与 Si 反应,因此通过适当的充放电制度可以在一定程度上控制硅的嵌锂深度,从而使 Si 的结构破坏程度降低,提高材料的循环稳定性。如 Gao 等^[42]采用原位聚合法制得微孔碳包覆的硅电极,结果表明该复合体系显示出良好的循环特性,经 40 次循环,容量仍能稳定在 $1\ 200\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,较纯硅电极有了很大提高。Ng 等^[43]采用喷雾热解法制备了纳米级无定形碳包覆的硅基复合材料,该材料 100 次循环后的可逆容量高达 $1\ 120\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,显示出良好的电化学循环稳定性。Xu 等^[44]通过将纳米硅分散至聚偏二氟乙烯溶液中然后热解得到无定形碳包覆的硅,该电极材料在 $50\ \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 30 次,可逆容量仍可达 $1\ 290\ \text{mA} \cdot \text{h}^{-1}$,而在 $1\ 000\ \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电流密度下可逆容量可达 $450\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Bang^[45]等采用嵌段共聚与金属刻蚀方法相结合制备得碳包覆的硅纳米线,该负极材料表现出良好的循环稳定性,可逆充电容量达 $1\ 500\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Luis 等^[46]在氮气环境下, $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 碳化得到 Si/SiO_x 颗粒结合的 Si/SiO_x/C 纤维复合材料,该复合材料中碳增强了电极的导电性,多孔 SiO_x 结构及碳纤维的形貌限制了脱嵌锂过程中 Si 的膨胀与收缩,在 $500\ \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,该电极比容量达 $2\ 500\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,并表现出良好的循环性能。而碳纤维与硅颗粒

混合的电极则容量衰减迅速。

包覆型硅基复合材料在一定程度上缓解了硅的体积效应,改善了电极材料与电解液的相容性,在牺牲了一定容量的基础上提高了硅的循环性能。但是,该类材料的循环性能还需进一步提高方能满足实用化的需求。

2) 嵌入型 嵌入型结构模型如图 4 所示,该复合体系是将硅颗粒均匀分散于裂解碳、石墨等另一种基体中,形成稳定均匀的两相或多相复合体系。在充放电过程中,硅为电化学反应的活性中心,非金属基体虽然也具有脱嵌锂性能,但主要起离子、电子的传输通道和结构支撑体的作用。这种将硅颗粒均匀分散在另一种基体中的结构一方面能够阻止硅颗粒和电解液之间的不良反应,降低硅颗粒与电解液反应生成固态电解质中间相(SEI)时的不可逆锂消耗,另一方面也能有效地吸收硅颗粒产生的体积变化。这类体系的复合材料多采用高温裂解、碳化的方法得到^[47]。也可以通过低温脱水碳化、高能球磨活化法等制得。如 Yang 等^[48]采用浓硫酸低温脱水碳化的方法制备了嵌入型硅/碳复合材料。研究表明,该复合材料的电化学循环稳定性较纯硅电极有了较大提高;若在制备过程中添加一定量的石墨,性能改善更为明显。Datta 等^[49]通过高能球磨法实现了硅颗粒与分散基体的充分混匀,并提高了反应活性,制得具有较好稳定性的复合材料体系。Guo 等^[50]通过将多孔 Si-PVdF 前驱体直接在集流体上碳化的方法得到嵌入型硅碳复合材料,该电极表现出优良的循环稳定性。

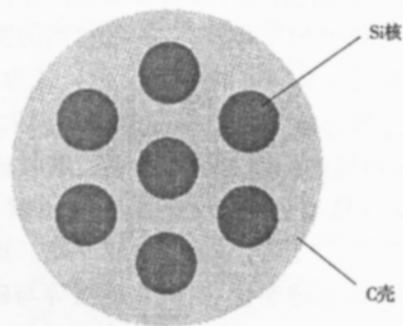


图 4 “嵌入型”硅/碳复合材料结构模型

Fig. 4 Schematic diagram of embedded model of Si/C composite

3) 分子接触型 分子接触型硅基复合材料是将含硅、碳等元素的有机前驱物热处理后形成的纳米级硅分子高度分散于碳层等非金属体系的结构,该结构能够最大程度地克服 Si 的体积膨胀,如 Wilson 等^[54]采用化学气相沉积法,以苯、四氯化硅和 $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}$ 为前驱体得到了含有纳米硅的分子接触型 Si/C 复合材料。该材料的碳基体为锂扩散至硅原子提供了通道,同时碳自身也能嵌入部分锂,使得材料具有较高的容量。Wilson 等^[52]还以含硅聚合物与沥青为前驱物,采用高温热解法制备了分子接触型 Si/C 材料,该材料的可逆容量可达 $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但由于材料中残留有大量的 S、O 等活泼元素,将会不可逆地消耗锂,造成材料的可逆容量损失。Du 等^[53]以三乙醇胺、纳米硅颗粒及炭黑等为前驱体,热处理得到多孔纳米硅,该电极可逆容量可达 $2500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,100 次充放电循环后,容量仍保持在 90% 以上。

上述硅—非金属复合体系有效地缓解了硅颗粒嵌脱锂时的体积效应,电化学循环稳定性较纯硅负极体系有了非常明显的改善和提高,但要达到实用化的要求,其循环稳定性还需要进一步提高。

2.2 硅—金属复合体系

为了抑制硅的体积效应,人们还尝试在牺牲一定容量的基础上,用能与硅形成稳定化合物、体积效应较小、具有良好电子导电性和延展性的金属,如 Fe、Co、Ni、Ti、Ag、Sn、Mg、Al 等与硅形成硅—金属复合体系,代替纯硅用作负极材料以缓解嵌脱锂过程中的体积膨胀产生的内应力及其对材料的结构破坏,提高材料的循环稳定性。该硅—金属复合体系又可分成为硅/惰性嵌锂金属与硅/活性嵌锂金属体系两大类。

1) 硅/惰性嵌锂金属复合体系 惰性嵌锂金属是指不具有嵌锂功能的金属元素,如 Ni^[54-55]、Fe^[56-57]、B^[58]、Co^[59]、Cu^[60] 等。这类金属可通过高能球磨法、高温熔融法等与硅形成稳定的、具有高比表面积的、嵌锂活性的无定形或纳米微晶态金属间化合物 M_xSi_y 该类复合体系形成的是以 Si、 M_xSi_y 为活性中心,以惰性嵌锂金属为分散基体的复合体系,这种体系可

以有效缓冲硅颗粒在后续嵌脱锂过程中的体积效应,提高硅基负极材料的循环性能。如 Wang 等^[56]研究了 Ni-Si 和 Fe-Si 合金的电化学性能,它们的初始可逆容量都高于 $1100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环性能明显优于纯硅负极。Park 等^[55]采用电弧熔炼结合高能球磨技术制备了 Si-Ni 石墨复合材料,50 次循环可逆容量保持在 $780 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,显示出较好的循环稳定性。Wang 等^[61]通过高能球磨法分别制得硅/钛/玻璃基体、硅/钛/碳两种复合材料,研究结果发现两种材料均表现出较好的库仑效率及循环稳定性。Jung 等^[62]将纳米硅分散到超弹性马氏体镍钛形状记忆合金中,该复合材料因弹性镍钛合金基体吸收了嵌锂过程中纳米硅的膨胀而表现出了优良的循环稳定性。

2) 硅/活性嵌锂金属体系 活性嵌锂金属即是本身具有电化学嵌脱锂性能的金属元素,如 Mg^[63-64]、Ag^[65]、Sn^[66]、Ca^[67]、Ge^[68-69] 等。这类金属元素与硅的嵌脱锂电位有差异,可以有效抑制彼此嵌锂过程中的体积膨胀,改善材料的电化学循环稳定性。如 Roberts 等^[63]采用机械活化+热处理方法制备了 Mg_2Si 合金负极,在 0.005~0.65 V 的电压范围内放电,首次嵌锂容量为 $830 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Hwang^[65]、Yang 等^[70]制得 Si/Ag 复合材料,该复合材料的循环稳定性得到了较大提高。Kwon 等^[66]制得 Si/Sn 复合材料。研究结果表明 Si/Sn 复合体系较纯硅负极的嵌脱锂性能有较明显的改善。

与纯硅相比,硅—金属复合体系用作锂离子电池负极材料时在一定程度上抑制了电极材料的体积效应,提高了循环性能。但与实用化还有一定距离,需要进一步的研究工作。

2.3 含硅氧化物 $\text{SiO}_x (0 < x < 2)$ 负极

硅的氧化物 $\text{SiO}_x (0 < x < 2)$ 同样具有可逆的嵌脱锂性能,可以作为锂离子电池负极材料^[71-73]。Netz 等^[71]的研究表明氧化亚硅 (SiO) 可作为活性嵌锂材料,但该负极的首次库仑效率非常低,电极的长期循环稳定性也比较差。Lee 等^[74]则通过将金属 Al 与 SiO 高能球磨的方法得到纳米级 SiO/Al 复合材料,有效降低了 SiO_x 基材料的首次不可逆锂的损耗,

提高了其首次库仑效率。Kim 等^[72]通过高温热处理使 SiO 发生歧化分解反应,制得 SiO/C 复合材料,该材料表现出较好的电化学循环稳定性。Yang 等^[10]则采用高能球磨结合热处理技术制备了硅氧化物/含锂相复合材料,该材料的首次库仑效率和循环稳定性较纯 SiO 电极有了显著改善。Wang 等^[75-78]通过高能球磨法分别制备得含硅氧化物、Li、Ni 或 Sn 等具有强氧化性的单质、具有良好导电性或体积效应小的石墨或玻璃态基体组成的复合材料,该类材料均有效地改善了 Si 负极的电化学循环稳定性,并表现出较高的库仑效率。Sasidharan 等^[79]采用 ABC 3 层共聚胶束模板法制备得 30 nm 直径的中空氧化硅纳米球,该球型纳米颗粒表现出良好的循环稳定性。Park 等^[80]通过高能球磨法得到纳米 Si/SiO_x/C 复合材料,该电极材料与纯 SiO 比较表现出更佳的电化学性能,放电和充电容量分别达 1 516 mAh · g⁻¹ 和 1 002 mAh · g⁻¹,100 次循环后可逆容量仍保持在 70% 以上。

总之,虽然硅负极材料存在的本征电导率低、深度嵌脱锂情况下高的体积效应等问题还没有彻底得以解决,但随着广大研究者工作的不断深入,这些问题逐渐明晰。硅负极材料具有的高比容量、合适的嵌脱锂电位、在大电流充电时能减少或避免金属锂在电极表面析出,高安全性和可靠性的优点如果能够得以应用,必将使锂离子电池的应用范围大大拓宽,为青海省硅资源的开发起到积极的推动作用。

参考文献:

- [1] Gole J, Corno J, Ozdemir S, *et al.* Active microfiltered sensor interfaces, photocatalytic reactors, and microbatteries using combined micro/nanoporous interfaces [J]. *Physica Status Solidi C*, 2009, 6(7): 1773 - 1776.
- [2] Yuan F, Yang H, Tuan H. Seeded silicon nanowire growth catalyzed by commercially available bulk metals: broad selection of metal catalysts, superior field emission performance, and versatile nanowire/metal architectures [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(36): 13793 - 13800.
- [3] Shirahata N. Colloidal Si nanocrystals: a controlled organic-inorganic interface and its implications of color-tuning and chemical design toward sophisticated architectures [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(16): 7284 - 7294.
- [4] Kang Z, Liu Y, Lee S. Small-sized silicon nanoparticles: new nanolights and nanocatalysts [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(3): 777 - 791.
- [5] Yu Y, Gu L, Zhu C *et al.* Reversible storage of lithium in silver-coated three-dimensional macroporous silicon [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(20): 2247 - 2250.
- [6] Martin C, Crosnier O, Retoux R, *et al.* Chemical coupling of carbon nanotubes and silicon nanoparticles for improved negative electrode performance in lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, Doi: 10.1002/adfm.201002100.
- [7] Liu H, Guo Z, Wang J, *et al.* Si-based anode materials for lithium rechargeable batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(45): 10055 - 10057.
- [8] Weydanz W, Wohlfahrt-Mehrens M, Huggins R A. A room temperature study of the binary lithium-silicon and the ternary lithium-chromium-silicon system for use in rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81-82: 237 - 242.
- [9] Martin C, Alias M, Christien F, *et al.* Graphite-grafted silicon nanocomposite as a negative electrode for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(46): 4735 - 4741.
- [10] Yang X, Wen Z, Xu X, *et al.* Nanosized silicon-based composite derived by in situ mechanochemical reduction for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(2): 880 - 884.
- [11] Zhang S, Du Z, Lin R, *et al.* Nickel nanocone-array supported silicon anode for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(47): 5378 - 5382.
- [12] Scrosati B, Hassoun J, Sun Y, Lithium-ion batteries. A look into the future [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3287 - 3295.
- [13] Oumellal Y, Delpuech N, Mazouzi D, *et al.* The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(17): 6201 - 6208.
- [14] Szczech J, Jin S. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(1): 56 - 72.
- [15] Bourderau S, Brousse T, Schleich D. Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81-82: 233 - 236.
- [16] Lee S, Lee J, Chung S *et al.* Stress effect on cycle properties of the silicon thin-film anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 191 - 193.
- [17] Huang R, Zhu J. Silicon nanowire array films as advanced

- anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 121 (3): 519–522.
- [18] Ohara S, Suzuki J, Sekine K *et al.* A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 136(2): 303–306.
- [19] Datta M, Maranchi J, Chung S, *et al.* Amorphous silicon-carbon based nano-scale thin film anode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (13): 4717–4723.
- [20] Suzuki M, Suzuki J, Sekine K, *et al.* Li insertion/extraction characteristics of a vacuum-deposited Si-Sn two-component film [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1–2): 452–456.
- [21] Takamura T, Ohara S, Uehara M, *et al.* A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 129(1): 96–100.
- [22] Uehara M, Suzuki J, Tamura K *et al.* Thin vacuum deposited silicon films suitable for the anode of Li-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1–2): 441–444.
- [23] Jung H, Park M, Yoon Y, *et al.* Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 115(2): 346–351.
- [24] Pan H, Zhang J, Chen Y *et al.* In-situ dilatometric study of metal/Si multilayer film electrodes [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(2): 778–783.
- [25] Green M, Fielder E, Serosati B, *et al.* Structured silicon anodes for lithium battery applications [J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 2003, 6(5): A75–A79.
- [26] Shin H, Corno J, Gole J *et al.* Porous silicon negative electrodes for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 139(1–2): 314–320.
- [27] Choi J, Hu L, Cui L, *et al.* Metal current collector-free freestanding silicon-carbon 1D nanocomposites for ultralight anodes in lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(24): 8311–8316.
- [28] Jiang J, Li Y, Liu J *et al.* Building one-dimensional oxide nanostructure arrays on conductive metal substrates for lithium-ion battery anodes [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 45–58.
- [29] Choi N, Yao Y, Cui Y *et al.* One dimensional Si/Sn based nanowires and nanotubes for lithium-ion energy storage materials [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(27): 9825–9840.
- [30] Li H, Huang X, Chen L, *et al.* The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1–4): 181–191.
- [31] Liu X, Huang J. In situ TEM electrochemistry of anode materials in lithium ion batteries [J], *Energy & Environmental Science*, 2011, Doi: 10.1039/c1ee01918j.
- [32] Ryu J, Kim J, Sung Y, *et al.* Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries [J]. *Electrochemical Solid-state Letter*, 2004, 7(10): A306–A309.
- [33] Jang S, Miyawaki J, Tsuji M, *et al.* The preparation of a novel Si-CNF composite as an effective anodic material for lithium-ion batteries [J]. *Carbon*, 2009, 47(15): 3383–3391.
- [34] Ji L, Zhang X. Electrospun carbon nanofibers containing silicon particles as an energy-storage medium [J]. *Carbon*, 2009, 47(14): 3219–3226.
- [35] Si Q, Hanai K, Ichikawa T *et al.* A high performance silicon/carbon composite anode with carbon nanofiber for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(6): 1720–1725.
- [36] Kim H, Kumta P, Blomgren G. Si/TiN Nanocomposites Novel Anode Materials for Li-Ion Batteries, *Electrochem Solid-State Letters*, 2000, 3(11): 493–496.
- [37] Kim H, Blomgren G, Kumta P. Nanostructured Si/TiB₂ Composite Anodes for Li-Ion Batteries, *Electrochem Solid-State Letters*, 2003, 6(8): A157–A161.
- [38] Kim H, Blomgren G, Kumta P. Si-SiC nanocomposite anodes synthesized using high-energy mechanical milling [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 130(1–2): 275–280.
- [39] Zeng Z, Tu J, Yang Y, *et al.* Nanostructured Si/TiC composite anode for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(6): 2724–2728.
- [40] Jeon B, Lee J. Electrochemical characteristics of porous TiO₂ encapsulated silicon anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(18): 6261–6265.
- [41] Guo Z, Wang J, Liu H *et al.* Study of silicon/polypyrrole composite as anode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1–2): 448–451.
- [42] Gao P, Fu J, Yang J, *et al.* Microporous carbon coated silicon core/shell nanocomposite via in situ polymerization for advanced Li-ion battery anode material [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(47): 11101–11105.
- [43] Ng S, Wang J, Konstantinov K, *et al.* Spray-pyrolyzed silicon/disordered carbon nanocomposites for lithium-ion battery anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 823–827.
- [44] Xu Y, Yin G, Ma Y, *et al.* Nanosized core/shell silicon@carbon anode material for lithium ion batteries with polyvinylidene fluoride as carbon source [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(16): 3216–3220.

- [45] Bang B, Kim H, Lee J, *et al.* Mass production of uniform-sized nanoporous silicon nanowire anodes via block copolymer lithography [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3395–3399.
- [46] Luis J, Camer G. Morales J, *et al.* Anchoring Si nanoparticles to carbon nanofibers: an efficient procedure for improving Si performance in Li batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(3): 811–818.
- [47] Liu Y, Hanai K, Yang J, *et al.* Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Li-Ion Batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(10): A369–A372.
- [48] Yang X, Wen Z, Xu X, *et al.* High-performance Silicon/Carbon/Graphite composites as anode material for Lithium Ion Batteries [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2006, 153(7): A1341–A1344.
- [49] Datta M, Kumta P. Silicon and carbon based composite anodes for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 557–563.
- [50] Guo J, Chen X, Wang C. Carbon scaffold structured silicon anodes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(24): 5035–5040.
- [51] Wilson A, Dahn J. Lithium Insertion in Carbons Containing Nanodispersed Silicon [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1995, 142(11): 326–332.
- [52] Wilson A, Xing W, Zank G, *et al.* Pyrolysed pitch-polysilane blends for use as anode materials in lithium ion batteries II: the effect of oxygen [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 100(3–4): 259–266.
- [53] Du C, Gao C, Yin G, *et al.* Facile fabrication of a nanoporous silicon electrode with superior stability for lithium ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 1037–1042.
- [54] Kang K, Song K, Heo H, *et al.* Kinetics-driven high power Li-ion battery with a-Si/NiSi₆ core-shell nanowire anodes [J]. *Chemical Science*, 2011, 2(6): 1090–1093.
- [55] Park M, Rajendran S, Kang Y, *et al.* Si-Ni alloy-graphite composite synthesized by arc-melting and high-energy mechanical milling for use as an anode in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 650–653.
- [56] Wang G, Sun L, Bradhurst D H, *et al.* Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 88: 278–281.
- [57] Li T, Cao Y L, Ai X P, *et al.* Cycleable graphite/FeSi₆ alloy composite as a high capacity anode material for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(2): 473–476.
- [58] Kim H, Chung K, Cho B. Electrochemical properties of carbon-coated Si/B composite anode for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 108–113.
- [59] Kim Y, Lee H, Jang S, *et al.* Electrochemical characteristics of Co-Si alloy and multilayer films as anodes for lithium ion microbatteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(18): 2593–2597.
- [60] Doh C, Shin H, Kim D, *et al.* A new composite anode, Fe-Cu-Si/C for lithium ion battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 461(1–2): 321–325.
- [61] Wang X, Wen Z, Liu Y, *et al.* Study on Si-Ti alloy dispersed in a glassy matrix as a novel anode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2010, 506(1): 317–322.
- [62] Jung H, Kim Y, Sung M *et al.* Nanosize Si anode embedded in super-elastic nitinol (Ni-Ti) shape memory alloy matrix for Li rechargeable batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30): 11213–11216.
- [63] Roberts G, Calms E, Reimer J. Magnesium silicide as a negative electrode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 110(2): 424–429.
- [64] Yan J, Huang H, Zhang J, *et al.* The study of Mg₂Si-carbon composites as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 175(1): 547–552.
- [65] Hwang S, Lee H, Jang S, *et al.* Lithium Insertion in SiAg Powders Produced by Mechanical Alloying [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(7): A97–A100.
- [66] Kwon Y, Kim H, Doo S, *et al.* Sn_{0.9}Si_{0.1}/Carbon Core-Shell Nanoparticles for High-Density Lithium Storage Materials [J]. *Chemical Materials*, 2007, 19(5): 982–986.
- [67] Wolfenstine J. CaSi₂ as an anode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 124(1): 241–245.
- [68] Hwang C, Park J. Electrochemical characterizations of multi-layer and composite silicon-germanium anodes for Li-ion batteries using magnetron sputtering [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6772–6780.
- [69] Hwang C, Lim C, Park J. Evaluation of Si/Ge multi-layered negative film electrodes using magnetron sputtering for rechargeable lithium ion batteries [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(7): 2332–2338.
- [70] Yang X, Wen Z, Huang S, *et al.* Electrochemical performances of silicon electrode with silver additives [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(26–32): 2807–2810.
- [71] Netz A, Huggins R. A. Amorphous silicon formed in situ as negative electrode reactant in lithium cells [J], *Solid State Ionics*, 2004, 175(1–4): 215–219.
- [72] Kim J, Sohn H, Kim H, *et al.* Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries

- [J]. *Journal of Power Sources* , 2007 , 170 (2) : 456 – 459.
- [73] Veluchamy A , Doh C , Kim D , *et al.* Improvement of cycle behaviour of SiO₂/C anode composite by thermochemically generated Li₄SiO₄ inert phase for lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources* , 2009 , 188(2) : 574 – 577.
- [74] Lee H , Lee S. Carbon-coated nano-Si dispersed oxides/graphite composites as anode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications* , 2004 , 6 (5) : 465 – 469.
- [75] Wang X , Wen Z , Liu Y *et al.* Development and characterization of a novel silicon-based glassy composite as an anode material for Li-ion batteries [J]. *Solid State Ionics* , 2011 , 192(1) : 330 – 334.
- [76] Wang X , Wen Z , Liu Y , *et al.* Preparation and characterization of a new nanosized silicon-nickel-graphite composite as anode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources* , 2009 , 189(1) : 121 – 126.
- [77] Wang X , Wen Z , Liu Y. A novel nanosized silicon-based composite as anode material for high performance Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta* , 2011 , 56 (3) : 1512 – 1517.
- [78] Wang X , Wen Z , Liu Y *et al.* A novel composite containing nanosized silicon and tin as anode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta* , 2009 , 54(20) : 4662 – 4667.
- [79] Sasidharan M , Liu D , Gunawardhana N *et al.* Synthesis , characterization and application for lithium-ion rechargeable batteries of hollow silica nanospheres [J]. *Journal of Materials Chemistry* , 2011 , 21(36) : 13881 – 13888.
- [80] Park C M , Choi W C , Hwa Y *et al.* Characterizations and electrochemical behaviors of disproportionated SiO₂ and its composite for rechargeable Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry* , 2010 , 20(23) : 4854 – 4860.

Research on the Silicon-Based Anode Material for Lithium Ion Battery

ZHANG Li

(*College of Chemistry and Chemical Engineering , Shanghai Jiaotong University ,
Shanghai , 200240 , China*)

Abstract: Silicon is one of the main resources in Qinghai province. Due to the lower reactivity against electrolyte than lithium and the lower insertion/extraction potential for lithium ion , silicon is an ideal anode material for lithium-ion rechargeable batteries. However , the application of silicon has been hindered by severe volume change upon Li⁺ insertion and extraction which will cause poor cycling stability. To overcome the problems , two main approaches which can realize the alleviation of the severe volume change and the reduction of the charge transfer resistance of silicon have been reviewed.

Key words: Si; Lithium-ion battery; Anode material; Lower-dimensional technique; Composite technique